

JP7272771

Publication Title:

AIR-METAL HYDRIDE SECONDARY BATTERY

Abstract:

PURPOSE:To improve charging efficiency by providing a separator, difficult to permeate oxygen gas, between an MH electrode and the third electrode.

CONSTITUTION:An electrode 2 is used as a positive electrode, and a hydrogen storage alloy electrode (MH electrode) 1 is used for charging, in a battery, to provide separators 3, 5, difficult to permeate oxygen gas, between the MH electrode 1 and the third electrode 4, of the battery. In these separators 3, 5, permeating oxygen gas between the MH electrode 1 and the third electrode 4 is limited. In addition to having character of limiting permeation of oxygen, having hydrophilic property and insulation and displaying high ion conductivity in an alkaline solution are preferable. Here is isolated between the MH electrode 1 and the third electrode 4 by a permeation difficult fine hole or non-porous or polymer film. Then oxygen gas, generated at charging time, is diffused into the separator 3, to react with hydrogen accumulated in the MH electrode 1, so as to suppress decreasing charging efficiency.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-272771

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 12/08

K

2/16

P

L

M

審査請求 有 請求項の数 8 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-62362

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 三枝 英二 (外1名)

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 三枝 英二

(72)発明者 川瀬 哲也

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機製作所内

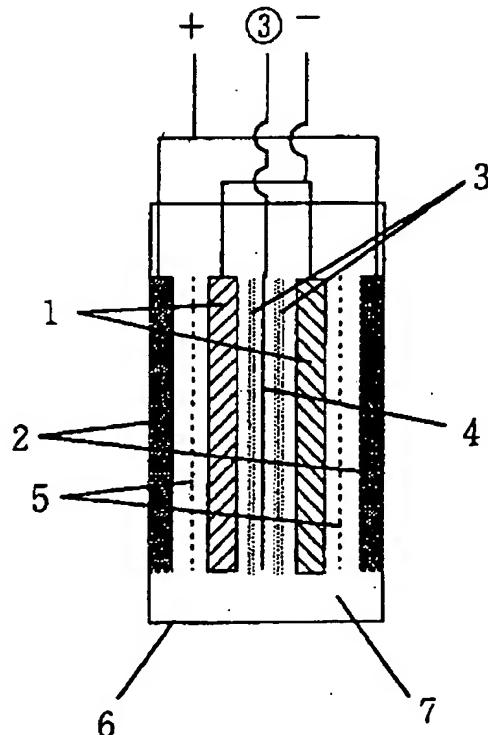
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空気-金属水素化物二次電池

(57)【要約】

【目的】充電効率の高い電池を得る。

【構成】正極として空気極、充電用としての第三電極、負極としての水素吸蔵合金極(MH極)を用いる空気-金属水素化物二次電池(空気-MH電池)において、MH極と第三電極の間に酸素ガスの透過しにくいセパレーターを有する電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 MH極と第三電極の間に酸素ガスの透過しにくいセパレーターを有してなる空気-MH電池。

【請求項2】 セパレーターが親水性微細孔性ポリマーフィルムである請求項1に記載の空気-MH電池。

【請求項3】 セパレーターが親水性非多孔性ポリマーフィルムである請求項1に記載の空気-MH電池。

【請求項4】 セパレーターがポリアミド及び/又はポリオレフィン系ポリマー製の不織布を親水性ポリマーフィルムの両側に配した構造である請求項1に記載の空気-MH電池。

【請求項5】 セパレーターが、多孔性支持体上に親水性ポリマーフィルムの薄膜が形成されたセパレーターである請求項1に記載の空気-MH電池。

【請求項6】 セパレーターが耐アルカリ性の無機化合物を多孔性樹脂シートに充填した複合膜である請求項1に記載の空気-MH電池。

【請求項7】 無機化合物が TiO_2 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 またはBNである請求項6に記載の空気-MH電池。

【請求項8】 セパレーターが石綿や酸化ジルコニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維および人造無機化合物繊維からなる群から選ばれる少なくとも一種であるか、あるいは、それらをポリマーと複合化したシートである請求項1に記載の空気-MH電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、正極に空気極と充電用の第三電極、負極にMH極を有する空気-MH電池に関するものである。

【0002】 なお、本明細書において、空気-金属水素化物二次電池を「空気-MH電池」と略し、金属水素化物電極を「MH極」と略す。

【0003】

【従来の技術及びその問題点】 近年、高エネルギー密度のアルカリ二次電池としてNi-MH電池が実用化されているが、この電池の正極をガス拡散電極としての空気極と置き換えた空気-MH電池も検討され (J. Sarradin, G. Broneil, A. Percheron-Guegan and J.C. Achard, "Power Sources", 7巻, p. 345 (1979).)、また、アルカリ電解液の代わりにイオン交換膜を用いて二酸化炭素の影響を除くアイディアも提案してきた (C. Folonari, G. Iemmi, F. Manferdi and A. Rolle, "Journal of the Less-Common Metals", 74巻, p. 371 (1980).)。

【0004】 また、正極に空気極、負極にMH極を配して、水素ガスで充電する新しいエネルギー変換システムも提案されている (K. Videm, "Hydrides for Energy Storage", p. 463 (1978), Pergamon Press, Oxford.)。この空気-MH電池には、正極活性物質(O_2)を電池内に蓄えなくて良いので重量エネルギー密度が高い、負極

のみの充電で良いので、電気化学充電・ガス再生の両方が可能な電池を形成できるというメリットがある。

【0005】 上記の空気-MH電池は、MH極のみを充電すれば良い。よって、充電時に空気極が酸化されるのを防ぐために、第三電極としてNiスクリーンなどが用いられている。これは、ポリアミド、親水化ポリプロピレン、親水化ポリエチレンなどで出来た不織布を用いてMH極と隔離されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来のNi-MH電池、Ni-Cd電池等は、特に密閉型では、過充電、過放電時に正極で発生するガスが素早くセパレーター内を拡散して、負極上で消費される必要があったために、セパレーターの孔径が数十 μm ~数百 μm であることが必要であり、空気-MH電池でもそのセパレーターをそのまま用いていた。しかし、空気-MH電池では、セパレーターの孔径が数十 μm ~数百 μm と大きいと、充電時に第三電極上で発生する酸素ガスがセパレーター中を拡散して行き、MH極中に蓄えられた水素と反応してしまい、充電効率が低くなるという問題点があった。

【0007】 本発明は、充電効率の高い空気-MH電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意研究をし、空気-MH電池では、密閉電池ではないこと、第三電極は充電のための補助極であり放電には関与しないことから、 O_2 ガスが拡散しない様にする目的のために、孔径が小さいセパレーターで済むようになることを見いだし、本発明を完成した。本発明は、以下の空気-MH電極を提供するものである。

【0009】 1. MH極と第三電極の間に酸素ガスの透過しにくいセパレーターを有する空気-MH電池 (以下、第1発明という)。

【0010】 2. セパレーターが親水性微細孔性ポリマーフィルムである 1. に記載の空気-MH電池 (以下、第2発明という)。

【0011】 3. セパレーターが親水性非多孔性ポリマーフィルムである請求項1に記載の空気-MH電池 (以下、第3発明という)。

【0012】 4. セパレーターがポリアミド及び/又はポリオレフィン系ポリマーの不織布を親水性ポリマーフィルムの両側に配した構造である 1. に記載の空気-MH電池 (以下、第4発明という)。

【0013】 5. セパレーターが、多孔性支持体上に親水性ポリマーフィルムの薄膜が形成されたセパレーターである 1. に記載の空気-MH電池 (以下、第5発明という)。

【0014】 6. セパレーターが耐アルカリ性の無機化合物を多孔性樹脂シートに充填した複合膜である 1. に記載の空気-MH電池 (以下、第6発明という)。

【0015】7. 無機化合物が TiO_2 、 $K_2Ti_6O_13$ 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 または BN である
6. に記載の空気-MH電池。

【0016】8. セパレーターが石綿や酸化ジルコニアウム繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維および人造無機化合物繊維からなる群から選ばれる少なくとも一種であるか、あるいは、それらをポリマーと複合化したシートである 1. に記載の空気-MH電池（以下、第7発明という）。

【0017】本発明の空気-MH電池は、MH極と第三電極の間を酸素ガスが透過しにくい $0.01 \sim 1 \mu m$ の微細孔性、あるいはイオン交換膜やセルロース膜の様な非多孔性、あるいは無機繊維のシートや無機化合物とポリマーとを複合化したポリマーフィルムで隔離することにより、充電時に発生する酸素ガスがセパレーター中を拡散して行き、MH極中に蓄えられた水素と反応し充電効率が低下するのを抑制することを特徴とする。

【0018】本発明の空気-MH電池は、空気極、MH極及び第三電極を有するが、これらは、従来公知のものが広く用いられる。例えば、空気極としては Ni 焼結体に銀触媒を担持したもの、カーボン粉に白金触媒を担持してポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等で結着してシート状にしたもの等が挙げられ、MH極としては $LaNi_5$ 系、 $MmNi_5$ 系、 $Ti-Ni$ 系、 $Zr-Ni$ 系などの水素吸蔵合金粉末を PTFE 等で結着してシート状にしたもの等が用いられ、第三電極としては、エキスパンド Ni 、 Ni 繊維シート、発泡 Ni 等が例示される。また、電解液などのその他の成分も従来公知のものが広く用いられる。

【0019】(1) 第1発明について

本第1発明について、セパレーターは、MH極と第三電極の間の酸素ガスの透過を制限するものであり、具体的には、該セパレーターの酸素ガスの透過率は、微細孔膜では $0.5 \sim 5$ リットル/ $m^2 \cdot min \cdot cm^2$ 、非多孔性膜では $0.01 \sim 0.1$ リットル/ $m^2 \cdot min \cdot cm^2$ である。これに対し、従来のポリアミド（ナイロン）不織布では 5 リットル/ $m^2 \cdot min \cdot cm^2$ 以上である。また、本発明において使用するセパレーターとしては、酸素の透過を制限する性質を有することに加えて、親水性を有するもの、絶縁性を有するもの、アルカリ性溶液中で高いイオン導電性を示すものが好適である。

【0020】(2) 第2発明について

本第2発明では、セパレーターとして、親水性微細孔性ポリマーフィルムを使用する。該フィルムは、親水性ポリマーをフィルム状にして製造される。該親水性ポリマーとしては、ポリプロピレン、PTFE、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリエチレン、ポリスチレンなどの重合体を親水化処理したもの等が挙げられ、好ましい親水性ポリマーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等が挙げられ

る。該ポリマーから製造されるフィルムの厚みは $10 \sim 100 \mu m$ 程度、好ましくは $20 \sim 50 \mu m$ 程度である。「微細孔性」とは、孔の平均孔径が $0.01 \sim 1 \mu m$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu m$ であることを意味する。微細孔性ポリマーフィルムを得るための方法としては、ポリマーを溶媒に溶かし、成膜後に、溶媒を乾燥させる湿式乾燥法や機械的に膜を延伸することにより孔径を調節する延伸法等が挙げられる。本発明においてセパレーターとして使用できるフィルムとして、ダイセル化学工業（株）製のセルガード 3501（商品名）を挙げることができる。

【0021】(3) 第3発明について

本第3発明では、セパレーターとして、親水性非多孔性ポリマーフィルムを使用する。該フィルムは、親水性ポリマーをフィルム状にして製造される。親水性ポリマーとしては、上記第2発明で例示したものが用いられる。フィルムの厚みは、 $10 \sim 150 \mu m$ 程度、好ましくは $30 \sim 80 \mu m$ 程度である。「非多孔性」とは、実質的に孔がないことを意味する。親水性非多孔性膜では、ガスは膜に溶解して拡散することがあるが、本発明において使用する親水性非多孔性膜は酸素ガス透過度が小さい。

【0022】(4) 第4発明について

第4発明では、親水性ポリマーフィルムとして、第2及び第3発明で用いる親水性ポリマーフィルムと同じ材質、厚みのフィルムを用いることができる。このフィルムは微細孔性であっても、また、非多孔性であってもよく、特に制限はない。また、不織布の材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド（例えばナイロン）を使用することができる。また、不織布は、セパレーターの片側だけに配することも、また、両側ともに配することも可能である。不織布の厚みは、 $100 \sim 300 \mu m$ 程度、好ましくは $150 \sim 250 \mu m$ 程度である。

【0023】(5) 第5発明について

多孔性支持体とは、発泡 Ni 等の金属またはテフロン系樹脂等の非金属からなる厚みが $100 \sim 300 \mu m$ であり、多孔度が $50 \sim 90\%$ である板状のものである。親水性ポリマーフィルムの材質、厚みは、本第2及び第3発明と同様である。このフィルムからなる薄膜は、微細孔性、非多孔性の薄膜である。

【0024】(6) 第6発明について

耐アルカリ性の無機化合物とは、絶縁性であり、親水性であり、且つアルカリ性溶液中で高いイオン導電性を示すものであり、例えば TiO_2 、 $K_2Ti_6O_13$ 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BN 等が挙げられる。多孔性樹脂シートとは、PTFE、FEP、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの材質のシートであって、孔の大きさは $100 \sim 300 \mu m$ 程度であり、多孔度は $50 \sim 90\%$ 程度である。該シート $1 cm^2$ あたり、無機化合物を

20~100mg程度充填する。複合膜とは、ポリマーと無機化合物とを含んでいる膜を意味する。

【0025】(7) 第7発明について

セパレーターとしては、石綿、酸化ジルコニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維又はその他の人造無機化合物繊維を用いてもよく、あるいは、それらをポリマーと複合化したシートとして用いてもよい。上記その他の人造無機化合物繊維としては、酸化チタン繊維、チッ化ホウ素繊維等が例示される。また、シート形成用のポリマーとしては、PTFE、FEP、ポリプロピレン、ポリエチレン等が例示される。複合化とは、上記繊維を該ポリマーを結着剤としてシート化することや、上記酸化ジルコニウム、チタン酸カリウム、アルミナなどの粉末を上記ポリマーの多孔体中に充填することを意味する。

【0026】

【作用】本発明の空気-MH電池は、充電時に発生した酸素ガスがセパレーター中を拡散していくことによってMH極中の水素が消費されることはなく、充電効率が低くなることがない。

【0027】充電効率が低下する反応は以下の通りである。ここで、Mは水素吸蔵合金のことである。

【0028】



各種第三電極側セパレーターの特性

第三電極側セパレーターの材質		平均孔径 (μm)	厚さ (μm)
実施例1	親水化処理したポリプロピレン微細孔膜	0.1	30
実施例2	アニオン交換膜	—	50
実施例3	セルロース膜	—	30
実施例4	TiO ₂ 充填フッ素系樹脂膜	2	100
実施例5	石綿	10	150
比較例	親水化処理したポリプロピレン不織布	50	200

なお、実施例1の親水化処理したポリプロピレン微細孔膜はポリプロピレン製に限定したものではなく、他のポリマー、例えばPTFE、FEP、ポリエチレン、スチレンなどを親水化処理して用いることが出来る。

【0033】実施例1の微細孔膜は厚さは、10~100μmであり、特に20~50μmであることが望ましい。これは、厚さが100μmを超えると電解液が浸み込みにくくなるために電気抵抗が大きくなり充電電圧が大きくなり、10μmより薄いと充電時に発生する酸素の拡散を防ぐことが出来なくなり、充電効率が低下することや機械的強度が低下するためである。よって、機械的強度を増すために、この両側をポリアミドやポリプロピレンの不織布で保持しても良い。また、多孔性支持体上に上記ポリマーの薄膜を形成して用いても良い。その薄膜の厚さは1~10μmに出来る。

【0034】また、実施例2のアニオン交換膜はアミノ基を有するものではあるが、これに限定したものではな

*【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0030】実施例1~5及び比較例1

図1は、本発明の空気-MH電池の断面図である。図1において、1はMH極でMm_{1.02}Ni_{0.75}Co_{0.75}Mn_{0.2}A_{1.0}粉末をポリテトラフルオロエチレン(PTFEディスパージョン、ダイキン工業D-2)で結着してシート状にしたものである。2は空気極でNi焼結体に銀触媒を担持したもので、PTFEにより撥水化処理されている。3は第三電極側セパレーターである。4はエキスバンドNiを用いた第三電極である。5は親水化処理したポリプロピレン製の空気極側セパレーターである。6は電池ケースである。7は電解液で6N-水酸化カリウム水溶液からなる。1のMH極は容量既知の焼結式Ni極との組み合わせで容量が960mAhであったため、充電は192mA(0.2C)で5時間行い、30分の休止後、放電は192mAでMH極の電位が-0.6V(酸化水銀電極基準)になるまで行った。

【0031】3の第三電極側セパレーターに用いたものを表1に示した。比較例には5の空気極側セパレーターと同一のものを用いた。

【0032】

【表1】

く、スルホン酸基やカルボン酸基を有するカチオン交換膜などを用いることが出来る。材質は炭化水素でもフッ素系樹脂でもよい。

【0035】イオン交換膜の厚さは、10~150μmであり、特に30~80μmであることが望ましい。これは、厚さが150μmを超えると電気抵抗が大きくなるために充電電圧が上昇し、10μmより薄いと充電時に発生する酸素が透過してしまうために充電効率が低下したり機械的強度が低下するためである。よって、機械的強度を増すために、この両側をポリアミドやポリプロピレンの不織布で保持しても良い。また、多孔性支持体上にイオン交換樹脂の薄膜を形成したものでも良い。その薄膜の厚さは1~10μmとすることが出来る。

【0036】実施例3のセルロース膜は、これに限定されるものではなく、それ自身が親水性を持つポリマーであれば良い。例えば、ポリアミド(例えばナイロン)などである。しかし、それらは加水分解されて性能が低下

7

8

する可能性があるため、ポリプロピレン、フッ素系樹脂の表面にスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などの親水性基を付加したものや、表面を界面活性剤で処理して親水化するなどして用いることも出来る。また、多孔性支持体上にポリマーの薄膜を形成して用いることが出来る。その薄膜の厚さは1~10 μmとすることが出来る。

【0037】実施例4のTiO₂充填フッ素系樹脂膜は、これに限ったものではなく、TiO₂代用として、K₂Ti₆O₁₃、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂、BNなど10を多孔性樹脂膜に充填して用いることも出来る。

【0038】実施例5の石綿は、これに限定されるものではなく、その代用として、酸化ジルコニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、その他人造無機化合物繊維などを単独で、または、ポリマーと複合化して用いることも出来る。

*

*【0039】前述の空気極2としては触媒に白金などの貴金属を用いることも可能であり、カーボン粉末に白金、銀などの触媒を担持したものをテフロン系の樹脂で結着したもの、その他のガス拡散電極を用いることも出来る。

【0040】前記MH極はMm_{1.02}Ni_{3.75}Co_{0.75}Mn_{0.2}Al_{0.3}に代えて、LaNi₅やMmNi₅をベースとした類似の水素吸蔵合金やTiNi系、Ti(Zr)Ni₂ラーベス系の水素吸蔵合金を用いることも可能である。

【0041】【実験】実施例1、2、3、4、5及び比較例の充電特性を調査したので、その結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

実験結果

	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)	充電効率 (%)
実施例1	960	864	90
実施例2	960	941	98
実施例3	960	893	93
実施例4	960	816	85
実施例5	960	720	80
比較例	960	672	70

ここでは、実施例2が最も優れた充電効率を示し、次いで実施例3となった。これは、非孔性膜や微細孔膜が有效地に酸素の拡散を防いたためである。

【0043】

【発明の効果】本発明によると高い充電効率の空気-MH電池が得られた。

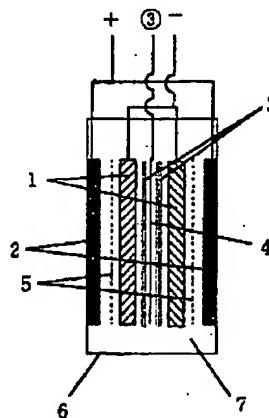
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気-MH電池の断面図である。

【符号の説明】

1: MH極 2: 空気極 3: 第三電極側セパレーター
4: 第三電極 5: 空気極側セパレーター 6: 電槽 7: 電解液
30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術
院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 栗山 信宏
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術
院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 上原 斎
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術
院大阪工業技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.